

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-003082

出 願 人

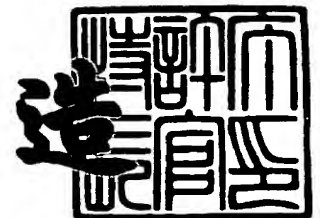
Applicant(s):

株式会社リコー

2001年 7月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3067475

【書類名】 特許願

【整理番号】 0000833

【提出日】 平成13年 1月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明の名称】 インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法

【請求項の数】 22

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
 株式会社リコー内

 【氏名】 長田 延崇

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
 株式会社リコー内

 【氏名】 永井 希世文

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
 株式会社リコー内

 【氏名】 有田 均

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
 株式会社リコー内

 【氏名】 後藤 明彦

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
 株式会社リコー内

 【氏名】 小西 昭子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
株式会社リコー内

【氏名】 金子 哲也

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代表者】 桜井 正光

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003724

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

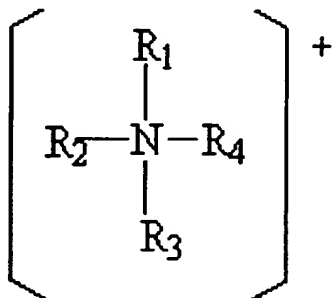
【請求項1】 インクと接する部材の少なくとも一部がガラスで形成されているインクジェットプリンタに用いるインクであって、インク中のアルカリ金属の含有量の合計が700ppm以下であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項2】 インクと接する部材の少なくとも一部が更にシリコンまたはシリコン酸化物で形成されているインクジェットプリンタに用いることを特徴とする請求項1記載のインクジェット用記録インク。

【請求項3】 インク中に含まれるアニオン性化合物の当量に対し、30%以上の下記式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンを含むことを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット記録用インク。

【化1】

(式A)

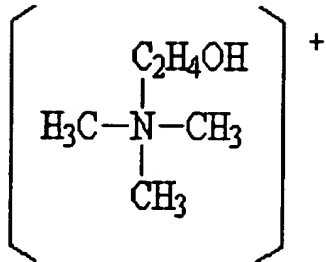


(式Aにおいて、R1～R4は水素、炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシアルキル基またはハロゲン化アルキル基を表す。)

【請求項4】 式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンの少なくとも一部が下記式Bで示されるコリンであることを特徴とする請求項3に記載のインクジェット記録用インク。

【化 2】

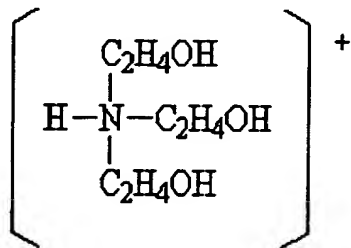
(式 B)



【請求項 5】 式 A で示される第 4 級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンの少なくとも一部が下記式 C で示されるトリエタノールアミンであることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載のインクジェット記録用インク。

【化 3】

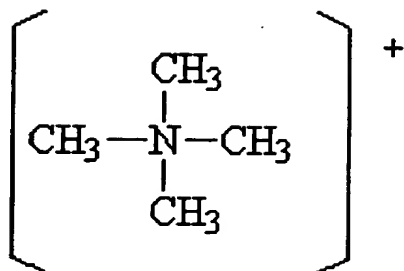
(式 C)



【請求項 6】 式 A で示される第 4 級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンの少なくとも一部が下記式 D で示されるテトラメチルアンモニウムであることを特徴とする請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【化 4】

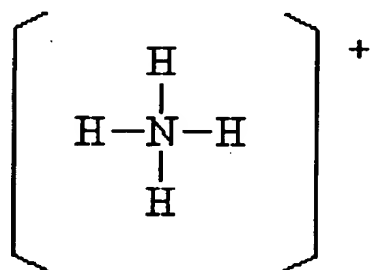
(式 D)



【請求項 7】 式 A で示される第 4 級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンの少なくとも一部が下記式 E で示されるアンモニウムイオンであることを特徴とする請求項 3～6 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【化 5】

(式 E)



【請求項 8】 液室部材がガラスまたは単結晶シリコンで構成されるインクジェットプリンタに用いることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のインクジェット用記録インク。

【請求項 9】 流体抵抗がガラスまたは単結晶シリコンで構成されるインクジェットプリンタに用いることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 10】 振動板がガラスまたは単結晶シリコンで構成されるインクジェットプリンタに用いることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 11】 ノズルがガラスまたは単結晶シリコンで構成されるインク

ジェットプリンタに用いることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【請求項12】 インクと接する部材の少なくとも一部がガラスで形成されるインクジェットプリンタと、インク中のアルカリ金属の含有量の合計が700ppm以下であるインクジェット記録用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項13】 インクと接する部材の少なくとも一部が更にシリコンまたはシリコン酸化物で形成されるインクジェットプリンタに用いることを特徴とする請求項12記載のインクジェット記録方法。

【請求項14】 インク中に含まれるアニオン性化合物の当量に対し、30%以上の前記式Aで示される第四級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンを含むことを特徴とする請求項12または13に記載のインクジェット記録方法。

【請求項15】 前記式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンの少なくとも一部が前記式Bで示されるコリンであることを特徴とする請求項14に記載のインクジェット記録方法。

【請求項16】 前記式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンの少なくとも一部が前記式Cで示されるトリエタノールアミンであることを特徴とする請求項14または15に記載のインクジェット記録方法。

【請求項17】 前記式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンの少なくとも一部が前記式Dで示されるテトラメチルアンモニウムであることを特徴とする請求項14～16のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項18】 前記式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンの少なくとも一部が前記式Eで示されるアンモニウムイオンであることを特徴とする請求項14～17のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項19】 液室部材がガラスまたは単結晶シリコンで構成されるイン

クジェットプリンタを用いることを特徴とする請求項 1 2 ～ 1 8 のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項 2 0】 流体抵抗がガラスまたは単結晶シリコンで構成されるインクジェットプリンタを用いることを特徴とする請求項 1 2 ～ 1 9 のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項 2 1】 振動板がガラスまたは単結晶シリコンで構成されるインクジェットプリンタを用いることを特徴とする請求項 1 2 ～ 2 0 のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項 2 2】 ノズルがガラスまたは単結晶シリコンで構成されるインクジェットプリンタを用いることを特徴とする請求項 1 2 ～ 2 1 のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録において、インクと接する部材の少なくとも一部がガラスまたは更にシリコン、シリコン酸化物で形成されるインクジェットプリンタに用いるインク及びインクジェット記録方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、インクジェット記録方式は本体が小型で価格が安く、低ランニングコスト、低騒音といった利点から近年急速に普及しており、電子写真用転写紙、印刷用紙、タイプライター用紙、ワイヤードットプリンター用紙、ワードプロセッサ用紙、レター用紙、レポート用紙等種々のノンコートな普通紙に印字可能なインクジェットプリンタも市場に投入されている。

【 0 0 0 3 】

微細加工のしやすさ、加工精度、プロセス等からガラスまたは更にシリコン、シリコン酸化物を使用したインクジェットプリンタがある。

【 0 0 0 4 】

このようなインクジェットプリンタに用いられるインクとしては、一般に溶媒

に分散または溶解する着色剤及び湿潤剤—多価アルコールまたはそのエーテル類—と溶媒より構成され、必要に応じて浸透剤、防カビ剤、防腐剤、分散剤等を含むが、このインクを上記のガラスまたは更にシリコン、シリコン酸化物を使用したインクジェットプリンタに充填し長時間使用あるいは放置すると、インクに接しているガラスまたは更にシリコン、シリコン酸化物が溶出する。

【 0 0 0 5 】

そのためインクジェットプリンタの設計精度が落ちるため、インク滴の大きさやインク滴の吐出速度が変化し画像品質を低下させたり、最悪の場合は吐出不良が発生する。また接合部でのガラスまたは更にシリコン、シリコン酸化物の溶出により接合強度が低下するため、吐出不良や最悪の場合、接合部が剥がれて故障する。

【 0 0 0 6 】

特に液室部材がガラスまたはシリコン、シリコン酸化物で構成されるインクジェットプリンタでは、精密さが要求される液室の寸法精度が落ちるため、上述した問題が顕著に発生する。また、流体抵抗がガラスまたはシリコン、シリコン酸化物で構成されるインクジェットプリンタでは、ガラスまたはシリコン、シリコン酸化物の溶出により流体抵抗が変化してしまいインク滴の大きさやインク滴の吐出速度の変化が顕著に起こり画像品質を低下させたり、最悪の場合は吐出不良が発生する。さらに振動板がガラスまたはシリコン、シリコン酸化物で構成されるインクジェットプリンタでは、振動板の厚さが減少するためインク滴の大きさやインク滴の吐出速度が変化したり吐出不良が発生するため画像品質を低下させたり、最終的には振動板が薄くなるため振動に耐えられず破損する。さらにまた、

ノズルがガラスまたはシリコン、シリコン酸化物で構成されるインクジェットプリンタでは、ノズルの径が大きくなるため、インク滴の大きさやインク滴の吐出速度が変化したり吐出不良が発生するため画像品質を低下させる。

【 0 0 0 7 】

一方、ガラスまたはシリコン、シリコン酸化物が溶出してきたインクでは、着色剤の溶解あるいは分散安定性が低下し、着色剤が析出して目詰まり等を引き起

こす。また、溶出してきたガラスまたはシリコン、シリコン酸化物自体も水等の溶媒の蒸発によって過飽和状態となってノズル表面等で析出し目詰まりを引き起こす。

【 0 0 0 8 】

現状ではこれら問題が解決されていないため、例えばあらかじめ充填されているインクが無くなったときに一緒にヘッドも交換するなど比較的短期間しか使用することが出来なかった。

【 0 0 0 9 】

これらを解決するためインクジェットプリンタとしては、特開平 5 - 1 5 5 0 2 3 号公報、WO 9 8 - 4 2 5 1 3 号公報等にあるようにガラスまたは更にシリコン、シリコン酸化物の上に Si N、Ti N、Ti O 等の無機物や有機物の層を設けて防止する方法がある。これは、ガラスまたはシリコン、シリコン酸化物の溶出を防止する効果はあるものもあるが、製造で工程が増えるため多大なコストがかかり、非常に高価なインクジェットプリンタとなってしまう。またこれらの膜は、ピンホールが発生しやすく均一に形成することは困難であり、膜に欠陥が生じることが多い。またヘッドの方式や構造によっては、膜の形成自体を工程に取り入れることが出来ない場合もある。

【 0 0 1 0 】

インクとしては、特開平 9 - 1 2 3 4 3 7 号公報でインク中に尿素を添加することで、ガラスまたはシリコン、シリコン酸化物が溶出してもインク中に安定して溶解させ析出を防止する方法が提案されているがガラスまたはシリコン、シリコン酸化物の溶出そのものを防止する効果はないため、ガラスまたはシリコン、シリコン酸化物を精度の求められる部分に使用することは出来ない。そのためガラスまたはシリコンあるいは熱酸化等で比較的容易に膜を形成できるシリコン酸化物でも溶出しないインクが要求される。

【 0 0 1 1 】

特公平 7 - 5 1 6 8 7 号公報ではナトリウムイオンの含有量が規定されたインクがある。また特開平 5 - 3 3 1 3 9 1 号公報ではナトリウム、カリウムの含有量が規定されており、同様に特開平 8 - 3 3 3 5 4 2 号公報、特開平 9 - 2 5 4

41号公報ではそれぞれナトリウム、カリウムの含有量が規定されたインクがある。また本出願人は特許第1677642号公報でインク中に特定の染料とそのカウンターイオンとして第四級アンモニウムを含有するインクを、さらに特許2085163公報でインク中に染料と第四級ホスホニウムイオンを含有するインクを提案している。

【0012】

これらは目詰まりやコグーション、保存安定性等の課題に対し提案されているが、インクと接するガラスまたはシリコン、シリコン酸化物の溶出の防止について十分に検討されてなく、実際にこれらのインクを使用してもガラスまたはシリコン、シリコン酸化物の溶出という課題を解決することは出来なかった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような状況に鑑みてなされたもので、インクと接する部材の少なくとも一部がガラスまたは更にシリコン、シリコン酸化物のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用いるインクジェット記録用インクとして、インクと接するガラス、シリコン、シリコン酸化物の溶出を防止することにより、インク滴の大きさやインク滴の吐出速度の変化、吐出不良を防止し、かつインクの分散または溶解安定性の優れたインクジェット記録用インクを提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は鋭意研究の結果、ナトリウムやカリウム等特定の元素の含有量を減らしただけでは、目詰まりやコグーション等に効果がある場合はあってもインクと接するガラス、シリコン、シリコン酸化物の溶出を防止することは出来ず、インク中のアルカリ金属の含有量の合計を管理することで、それが可能となることを見出し本発明に至った。すなわち、本発明は、

第一に、インクと接する部材の少なくとも一部がガラスで形成されているインクジェットプリンタに用いるインクであって、インク中のアルカリ金属の含有量の合計が700ppm以下であるインクジェット記録用インクを主要な構成とす

る。

【0015】

第二に、上記第一に記載したインクジェット用記録インクにおいて、インクと接する部材の少なくとも一部が更にシリコンまたはシリコン酸化物で形成されているインクジェットプリンタに用いることを特徴とする。

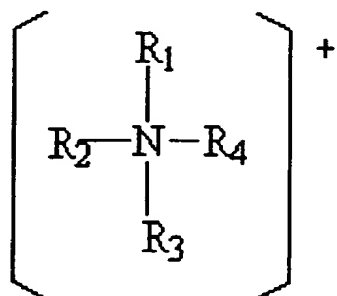
【0016】

第三に、上記第一または第二に記載したインクジェット用記録インクにおいて、インク中に含まれるアニオン性化合物の当量に対し、30%以上の下記式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルコールアミノイオンを含むことを特徴とする。

【0017】

【化6】

(式A)



(上記式Aにおいて、R1～R4は水素、炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシアルキル基またはハロゲン化アルキル基を表す。)

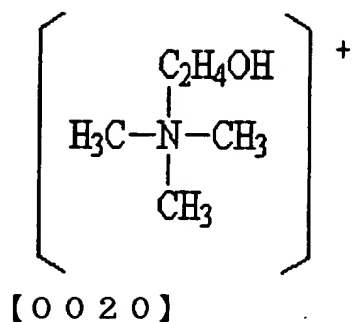
【0018】

第四に、上記第三に記載したインクジェット用記録インクにおいて、式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルコールアミノイオンの少なくとも一部が下記式Bで示されるコリンであることを特徴とする。

【0019】

【化7】

(式 B)

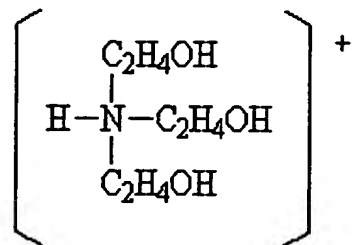


第五に、上記第三または第四に記載したインクジェット用記録インクにおいて、式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンの少なくとも一部が下記式Cで示されるトリエタノールアミンであることを特徴とする。

【0021】

【化8】

(式 C)



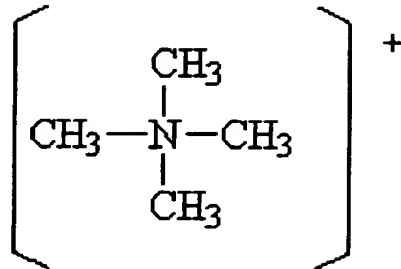
【0022】

第六に、上記第三～第五のいずれかに記載したインクジェット用記録インクにおいて、式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンの少なくとも一部が下記式Dで示されるテトラメチルアンモニウムであることを特徴とする。

【0023】

【化9】

(式 D)



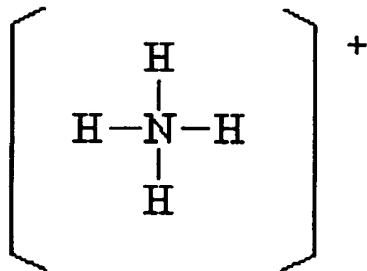
【0024】

第七に、上記第三～第六のいずれかに記載したインクジェット記録用インクにおいて、式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンの少なくとも一部が下記式Eで示されるアンモニウムイオンであることを特徴とする。

【0025】

【化10】

(式 E)



【0026】

第八に、上記第一～第七のいずれかに記載したインクジェット記録用インクにおいて、液室部材がガラスまたは単結晶シリコンで構成されるインクジェットプリンタに用いることを特徴とする。

【0027】

第九に、上記第一～第八のいずれかに記載したインクジェット記録用インクにおいて、流体抵抗がガラスまたは単結晶シリコンで構成されるインクジェットプ

リタに用いることを特徴とする。

【 0 0 2 8 】

第十に、上記第一～第九のいずれかに記載したインクジェット記録用インクにおいて、振動板がガラスまたは単結晶シリコンで構成されるインクジェットプリンタに用いることを特徴とする。

【 0 0 2 9 】

第十一に、上記第一～第十のいずれかに記載したインクジェット記録用インクにおいて、ノズルがガラスまたは単結晶シリコンで構成されるインクジェットプリンタに用いることを特徴とする。

【 0 0 3 0 】

第十二に、インクと接する部材の少なくとも一部がガラスで形成されるインクジェットプリンタと、インク中のアルカリ金属の含有量の合計が 7 0 0 p p m 以下であるインクジェット記録用インクを用いて記録を行うインクジェット記録方法を特徴とする。

【 0 0 3 1 】

第十三に、上記第十二に記載したインクジェット記録方法において、インクと接する部材の少なくとも一部が更にシリコンまたはシリコン酸化物で形成されているインクジェットプリンタに用いることを特徴とする。

【 0 0 3 2 】

第十四に、上記第十二または十三に記載したインクジェット記録方法において、インク中に含まれるアニオン性化合物の当量に対し、3 0 % 以上の上記式 A で示される第四級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンを含むことを特徴とする。

【 0 0 3 3 】

第十五に、上記第十四に記載したインクジェット記録方法において、上記式 A で示される第四級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンの少なくとも一部が上記式 B で示されるコリンであることを特徴とする請求項 1 4 に記載のインクジェット記録方法。

【 0 0 3 4 】

第十六に、上記第十四または第十五のいずれかに記載したインクジェット記録方法において、上記式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンの少なくとも一部が上記式Cで示されるトリエタノールアミンであることを特徴とする。

【 0 0 3 5 】

第十七に、上記第十四～第十六のいずれかに記載したインクジェット記録方法において、上記式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンの少なくとも一部が上記式Dで示されるテトラメチルアンモニウムであることを特徴とする。

【 0 0 3 6 】

第十八に、上記第十四～第十七のいずれかに記載したインクジェット記録方法において、上記式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンの少なくとも一部が上記式Eで示されるアンモニウムイオンであることを特徴とする。

【 0 0 3 7 】

第十九に、上記第十二～第十八のいずれかに記載したインクジェット記録方法において、液室部材がガラスまたは単結晶シリコンで構成されるインクジェットプリンタを用いることを特徴とする。

【 0 0 3 8 】

第二十に、上記第十二～第十九のいずれかに記載したインクジェット記録方法において、流体抵抗がガラスまたは単結晶シリコンで構成されるインクジェットプリンタを用いることを特徴とする。

【 0 0 3 9 】

第二十一に、上記第十二～第二十のいずれかに記載したインクジェット記録方法において、振動板がガラスまたは単結晶シリコンで構成されるインクジェットプリンタを用いることを特徴とする。

【 0 0 4 0 】

第二十二に、上記第十二～第二十一のいずれかに記載したインクジェット記録方法において、ノズルがガラスまたは単結晶シリコンで構成されるインクジェッ

トプリンタを用いることを特徴とする。

【 0 0 4 1 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

上述のように、本発明はインク中のアルカリ金属の含有量の合計を 7 0 0 p p m 以下とすることで、インクと接するガラス、シリコン、シリコン酸化物の溶出を防止するものである。

ここでいうアルカリ金属とは周期表 1 族の金属で、具体的にはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムである。ただしフランシウムは、計算上では地球上の地殻 2 0 k m に全体として数百グラム存在するだけであり地球上に極く僅かしか存在しないため、ほとんどゼロと考えて良いので、実際はフランシウムを除いたアルカリ金属の合計の含有量を管理すれば良い。

【 0 0 4 2 】

本発明で用いられるガラスは、通常のいかなるガラスを用いても良いがホウ珪酸系ガラス、石英ガラスが好ましい。他の材料とで構成されるヘッドに用いる場合は線膨張係数が近似するガラスを用いることが好ましく、例えばシリコンとで構成されるヘッドであるならば、パイレックスガラス # 7 7 4 0、コーニングコート 7 9 1 3、コーニングコート 7 0 5 2、コーニングコート 7 0 5 6 等があげられる。

インク中のアルカリ金属は、インクと接するガラス、シリコン、シリコン酸化物中に進入し拡散するためシリコンを溶出させ続けてしまう働きがあるためと考えられる。このようなガラス、シリコン、シリコン酸化物の溶出は、インク中のアルカリ金属の含有量の合計を 7 0 0 p p m 以下、好ましくは 1 5 0 p p m 以下、更に好ましくは 5 0 p p m 以下にすることで問題とならないレベルまで抑制できる。

【 0 0 4 3 】

インク中に含まれるアニオン性化合物の当量に対し、3 0 % 以上、より好ましくは 5 0 % 以上の式 A で示される第 4 級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンを含むことで、インクと接するシリコン、シリコン酸化物の溶出を更に

抑制することが出来る。インク中の式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンは、インクと接するガラス、シリコン、シリコン酸化物中の表面に吸着し留まるため、継続したガラス、シリコン、シリコン酸化物中の溶出は行われず、溶出を防止する働きがあると考えられる。

【0044】

なお、本発明においてイオンがすべて上記式Aの化合物である必要はなく、他のイオンと混合することもできる。

【0045】

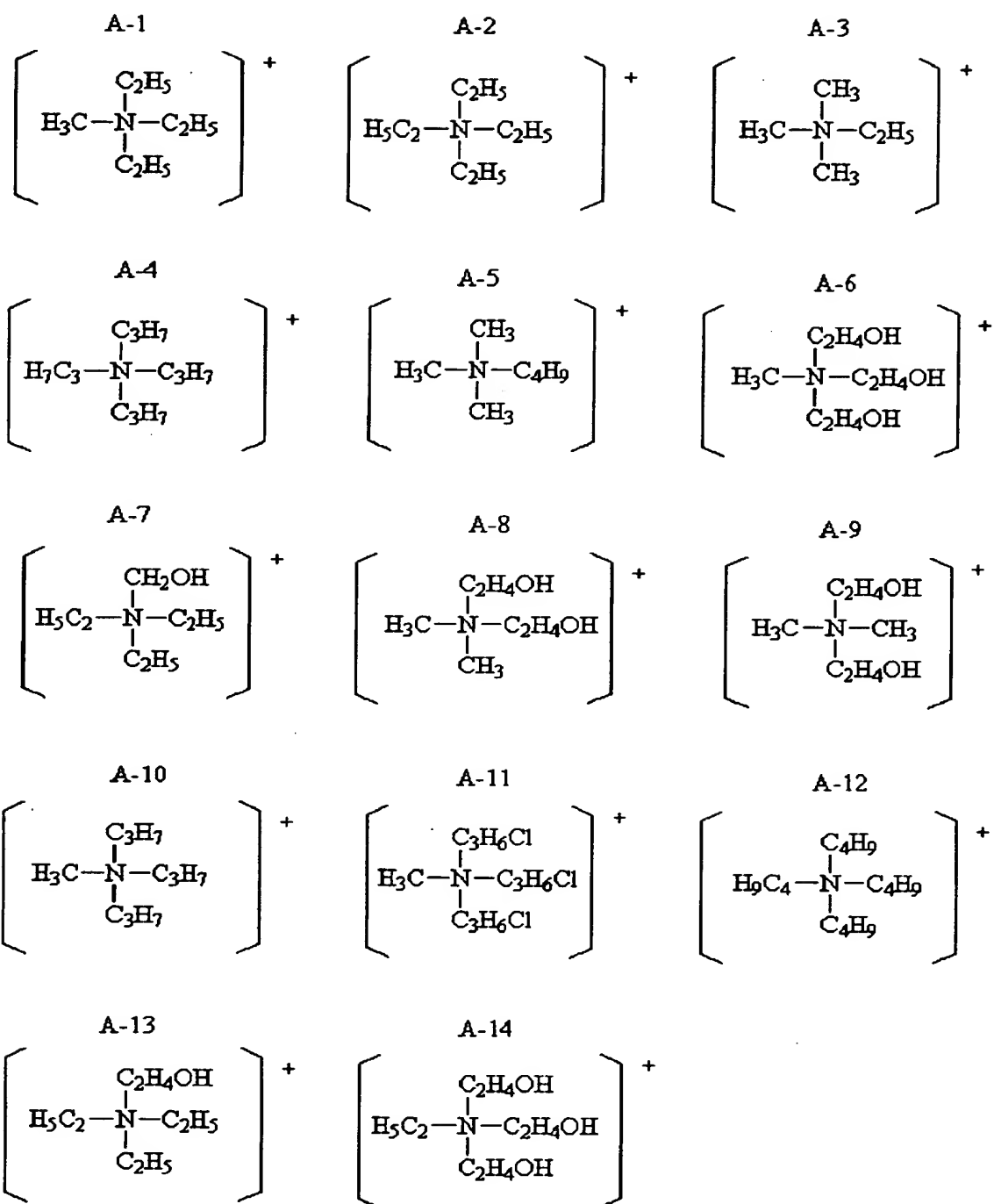
式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンのなかでも式Bで示されるコリン、式Cで示されるトリエタノールアミン、式Dで示されるテトラメチルアンモニウム、式Eで示されるアンモニウムイオンはシリコン、シリコン酸化物の溶出防止効果が特に高く、着色剤の分散または溶解安定性に優れ、インクジェット記録用インクに求められる他の品質も満足するため、更に好ましい。

【0046】

コリン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウム、アンモニウムイオン以外にも式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンとして、具体的には下記化11に示すものをあげることが出来る。

【0047】

【化 11】



もちろんこれらに限定されるものではない。これらの中から、インクジェット記録用インクに求められる他の品質を満足し、毒性等の副作用の無い範囲であれば、一種または複数を添加することが出来る。中でも1分子イオン中の炭素数が4～12であることが好ましい。炭素数が12より大きくなると、水などの溶媒

に対する溶解性が低下し、印字休止中や連続印字中に目詰まりを生じたりインクの保存中にインクの分離、沈殿発生を生じる傾向が強くなるといった副作用が生じる傾向が強くなる。

【0048】

本発明は上述したようにアルカリ金属の含有量を規定するものであるが、インクに添加する着色剤や浸透剤、分散剤、界面活性剤等のアニオン性化合物がナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩の型で入手される場合、添加量によってはそのまま使用するとアルカリ金属の含有量が規定量以上になってしまう場合がある。この場合、アルカリ金属塩以外のイオンに少なくとも一部を替えることでアルカリ金属の含有量を規定量以下にすることが出来る。

【0049】

その方法としては、イオン交換樹脂による方法、ナトリウムなどのアルカリ金属塩の溶液に所望のイオン好ましくは式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンを含有する塩を加えて析出させる塩析法が直接イオンを交換する方法としてあげられる。一旦ナトリウムなどのアルカリ金属の塩を遊離酸とする方法は、イオン交換樹脂で処理する方法の他に、アニオン性化合物またはその溶液に強酸を加えて、溶媒抽出、残留、ろ過などにより分離する方法が挙げられる。

【0050】

アニオン性化合物がアルカリ金属以外の型で得られる場合には、そのまま使用することが出来る。また前述した方法でイオンの少なくとも一部を〔化1〕式で示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンに替えて使用することもできる。

【0051】

また、アニオン性化合物が遊離酸の型で得られる場合には、本発明のアルカリ金属の含有量以下とするために、遊離酸のアニオン性化合物またはその溶液に少なくとも一部をアルカリ金属以外のイオン、好ましくは式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンを添加することにより本発明のインクを得ることが出来る。

【0052】

このようにアニオン性化合物が遊離酸の型で入手できる場合には、インク調合時に遊離酸型の化合物をアルカリ金属以外の塩に替える必要が無く、遊離酸型のアニオン性化合物にアルカリ金属以外のイオン、好ましくはインク中の遊離酸型のアニオン性化合物の当量に対して30%以上より好ましくは50%以上の式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンを加えることによりインクのpH値を6.0以上に調整することにより、上記カウンターカチオンを持つアニオン性化合物がインクに含有されるので、特にインクを製造するまでに要する作業が簡略となり、得られるインクを安価なものとすることができ、しかも極めて容易にガラス、シリコン、シリコン酸化物の溶出を防止することができるので好ましい。

【0053】

イオンが式Aで示される第4級アンモニウムイオン、アルカノールアミノイオンである場合には、置換または置換されたアルキル基を有し、1分子イオン中の炭素数が4～12であることが好ましい。炭素数が12より大きくなると、水などの溶媒に対する溶解性が低下し、印字休止中や連続印字中に目詰まりを生じたりインクの保存中にインクの分離、沈殿発生を生じる傾向が強くなるといった副作用が生じる傾向が強くなる。

【0054】

本発明のインク記録液の溶媒としては、水が主成分として使用されることが多いが、インクを所望の物性にするため、インクの乾燥を防止するため、また着色剤の溶解安定性を向上させるため等の目的で上記の被記録材の前処理液に用いる水溶性有機溶媒として示した水溶性有機溶媒を使用することができる。

【0055】

すなわち、水溶性有機溶媒としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコーノレ、ポリプロピレングリコール、1, 5ペンタンジオール、1, 6ヘキサンジオール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 3-ブタントリオール、ペトリオール等の多価アルコール類、エチレングリコールモ

ノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、 ϵ -カプロラクタム等の含窒素複素環化合物、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン、 γ -ブチロラクトン等を用いることができる。これらの溶媒は、水とともに単独もしくは、複数混合して使用することができる。

【0056】

これらの中で特に好ましいものはジエチレングリコール、チオジエタノール、ポリエチレングリコール200~600、トリエチレングリコール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、ペトリオール、1,5-ペンタンジオール、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチルピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノンであり、これらを用いることにより記録液中の着色剤を不溶化する化合物やその他の添加剤の高い溶解性と水分蒸発による塗工不良の防止に対して優れた効果が得られる。

【0057】

本発明の用いられる着色材としては、そのままあるいは上述した方法などでアルカリ金属を減らして本発明で示すインク中のアルカリ金属の含有量を満たすものであればいずれも使用することができる。水溶性染料としては、カラーインデックスにおいて、酸性染料、直接性染料、塩基性染料、反応性染料、食用染料に分類される染料で、好ましくは耐水、耐光性が優れたものが用いられる。

これら染料を具体的に挙げれば、酸性染料及び食用染料として、

C. I. アシッドイエロー 17, 23, 42, 44, 79, 142

C. I. アシッドレッド 1, 8, 13, 14, 18, 26, 27, 35, 37, 42, 52, 82, 87, 89, 92, 97, 106, 111, 114, 115, 134, 186, 249, 254, 289

C. I. アシッドブルー 9, 29, 45, 92, 249

C. I. アシッドブラック 1, 2, 7, 24, 26, 94

C. I. フードイエロー 3, 4

C. I. フードレッド 7, 9, 14

C. I. フードブラック 1, 2

直接性染料として、

C. I. ダイレクトイエロー 1, 12, 24, 26, 33, 44, 50, 86, 120, 132, 142, 144

C. I. ダイレクトレッド 1, 4, 9, 13, 17, 20, 28, 31, 39, 80, 81, 83, 89, 225, 227

C. I. ダイレクトオレンジ 26, 29, 62, 102

C. I. ダイレクトブルー 1, 2, 6, 15, 22, , 25, 71, 76, 79, 86, 87, 90, 98, 163, 165, 199, 202

C. I. ダイレクトブラック 19, 22, 32, 38, 51, 56, 71, 74, 75, 77, 154, 168, 171

塩基性染料として、

C. I. ベーシックイエロー 1, 2, 11, 13, 14, 15, 19, 21, 23, 24, 25, 28, 29, 32, 36, 40, 41, 45, 49, 51, 53, 63, 64, 65, 67, 70, 73, 77, 87, 91

C. I. ベーシックレッド 2, 12, 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 35, 36, 38, 39, 46, 49, 51, 52, 54, 59, 68, 69, 70, 73, 78, 82, 102, 104, 109, 112

C. I. ベーシックブルー 1, 3, 5, 7, 9, 21, 22, 26, 35, 41, 45, 47, 54, 62, 65, 66, 67, 69, 75, 77, 78, 8

9, 92, 93, 105, 117, 120, 122, 124, 129, 137, 141, 147, 155

C. I. ベーシックブラック 2, 8

反応性染料として、

C. I. リアクティブブラック 3, 4, 7, 11, 12, 17

C. I. リアクティブイエロー 1, 5, 11, 13, 14, 20, 21, 22, 25, 40, 47, 51, 55, 65, 67

C. I. リアクティブレッド 1, 14, 17, 25, 26, 32, 37, 44, 46, 55, 60, 66, 74, 79, 96, 97

C. I. リアクティブブルー 1, 2, 7, 14, 15, 23, 32, 35, 38, 41, 63, 80, 95

等が使用できる。特に酸性染料及び直接性染料が好ましく用いることができる。

【0058】

また、インクジェット用で新たに開発された染料ももちろん用いることができる。例えば、アビシャ製のProject Fast Black2, Project Fast Magenta2, Project Fast Yellow2, Project Fast Cyan2（登録商品名）が挙げられる。

【0059】

顔料としては、無機顔料として、酸化チタン及び酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエローに加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

これらの顔料のうち、溶媒と親和性の良いものが好ましく用いられる。インク組

成物中の着色剤としての顔料の添加量は、0.5～25重量%程度が好ましく、より好ましくは2～15重量%程度である。

【0060】

本発明において好ましく用いられる顔料の具体例として、黒色用としては、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック（C. I. ピグメントブラック7）類、または銅、鉄（C. I. ピグメントブラック11）、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック（C. I. ピグメントブラック1）等の有機顔料があげられる。さらに、カラー用としては、C. I. ピグメントイエロー1、3、12、13、14、17、24、34、35、37、42（黄色酸化鉄）、53、55、81、83、95、97、98、100、101、104、408、109、110、117、120、138、150、153、C. I. ピグメントオレンジ5、13、16、17、36、43、51、C. I. ピグメントレッド1、2、3、5、17、22、23、31、38、48：2、48：2（パーマネントレッド2B（Ca））、48：3、48：4、49：1、52：2、53：1、57：1（ブリリアントカーミン6B）、60：1、63：1、63：2、64：1、81、83、88、101（べんがら）、104、105、106、108（カドミウムレッド）、112、114、122（キナクリドンマゼンタ）、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、209、219、C. I. ピグメントバイオレット1（ローダミンレーキ）、3、5：1、16、19、23、38、C. I. ピグメントブルー1、2、15（フタロシアニンブルー）、15：1、15：2、15：3（フタロシアニンブルー）、16、17：1、56、60、63、C. I. ピグメントグリーン1、4、7、8、10、17、18、36、等がある。

【0061】

その他顔料（例えばカーボン）の表面を樹脂等で処理し、水中に分散可能としたグラフト顔料や、顔料（例えばカーボン）の表面にスルホン基やカルボキシル基等の官能基を付加し水中に分散可能とした加工顔料等が使用できる。また、顔料をマイクロカプセルに包含させ、該顔料を水中に分散可能なものとしたもの

であっても良い。

【0062】

本発明の好ましい態様によれば、インク中の顔料は平均粒径が50nm～200nmの範囲であることが好ましい。ここでいう平均粒径とは、体積累積パーセント50%の値をさす。体積累積パーセント50%の値を測定するには、例えば、インク中のブラウン運動を行っている粒子にレーザー光を照射し、粒子から戻ってくる光（後方散乱光）の振動数（光の周波数）の変化量から粒子径を求める動的光散乱法（ドップラー散乱光解析）といわれる方法を用いることができる。

【0063】

顔料分散剤としては、そのまままたは上述した方法などでアルカリ金属を減らすことで本発明で示すインク中のアルカリ金属の含有量を満たすものであればいずれも使用することができる。親水性高分子として、天然系では、アラビアガム、トラガンガム、グーアガム、カラヤガム、ローカストビーンガム、アラビノガラクトン、ペクチン、クインスシードデンプン等の植物性高分子、アルギン酸、カラギーナン、寒天等の海藻系高分子、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、コラーゲン等の動物系高分子、キサンテンガム、デキストラン等の微生物系高分子、半合成系では、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の繊維素系高分子、デンプングリコール酸ナトリウム、デンプンリン酸エステルナトリウム等のデンプン系高分子、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等の海藻系高分子、純合成系では、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル等のビニル系高分子、非架橋ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸及びそのアルカリ金属塩、水溶性スチレンアクリル樹脂等のアクリル系樹脂、水溶性スチレンマレイン酸樹脂、水溶性ビニルナフタレンアクリル樹脂、水溶性ビニルナフタレンマレイン酸樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のアルカリ金属塩、四級アンモニウムやアミノ基等のカチオン性官能基の塩を側鎖に有する高分子化合物、セラック等の天然高分子化合物等が挙げられる。

【0064】

本発明のインクには上記着色剤、溶媒の他に従来知られている添加剤を加えることができる。これらもそのままあるいは上述した方法などでアルカリ金属を減らして本発明で示すインク中のアルカリ金属の含有量を満たすものであればいずれも使用することができる。例えば、インクの表面張力を調整する目的で浸透剤を添加することができ、このような浸透剤としては、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオール、などの多価アルコール類、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールクロロフェニルエーテル等の多価アルコールのアルキル及びアリールエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体、フッ素系界面活性剤、エタノール、2-プロパノール等の低級アルコール類が挙げられる。

【0065】

さらに、インクには界面活性剤を添加することができ、それにより記録液の表面張力を調整して被記録材に対する浸透性を改良し、またインクジェットプリンタのヘッド部材に対する記録液の濡れ性を向上させることにより記録液の吐出安定性を改良することができる。例としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩、ジアルキルスルホコハク酸の塩等のアニオン性界面活性剤、第4級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤、イミダゾリン誘導体等の両性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アセチレンアルコールのエチレンオキサイド添加物等のノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。

【0066】

インク組成物中でのこれら界面活性剤の添加量は0.01重量%～5.0重量

%であり、好ましくは0.5重量%～3重量%である。0.01重量%未満では添加した効果は無く、5.0重量%より多い添加では記録媒体への浸透性が必要以上に高くなり、画像濃度の低下や裏抜けの発生といった問題がある。前記界面活性剤は、単独または二種以上を混合して用いることができる。

【0067】

防腐防黴剤としては安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム等があり、なかでも本発明のアルカリ金属の含有量を達成するためには1,2-ジベンジイソチアゾリン-3-オン（アビシャ社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、三愛石油社のサンパックAP）を使用することが特に好ましい。

【0068】

pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響をおよぼさずにpHを6以上に調整できるものであれば、任意の物質を使用することができる。その例として、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属元素の水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩等が挙げられる。なかでも本発明のアルカリ金属の含有量を達成するためにはジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物、第4級ホスホニウム水酸化物等を使用することが特に好ましい。

その他目的に応じて防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性赤外線吸収剤等を添加することもできる。

【0069】

（実施例）

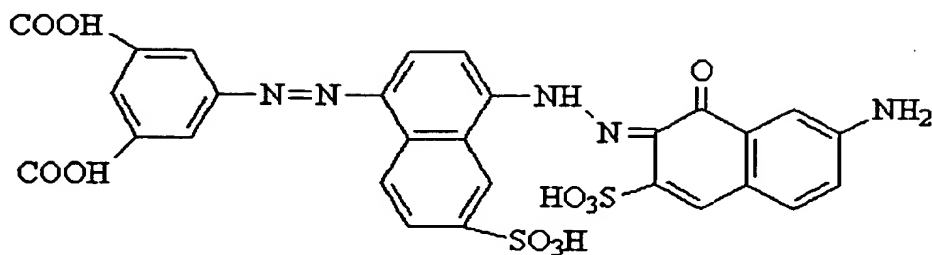
以下に本発明の実施例及び比較例を示す。尚、特に記載の無い限り添加比率は有効成分の重量%を指す。

実施例1

下記式のブラック染料3重量%

【0070】

【化 12】



グリセリン	5 %
エチレングリコール	20 %
ポリオキシエチレン (3) トリデシルエーテル酢酸 (アニオン界面活性剤)	1.0 %
サンパック AP (三愛石油製防かび剤)	0.4 %
イオン交換水	残量

上記処方の混合物を 50℃にて攪拌しながら、コリン (式 B) 水酸化物の 14.4 % 水溶液をインク中のアニオン性化合物の当量に対し 70 % 添加した。そのまま 4 時間の攪拌を続け、冷却後、孔径 0.1 μm のフィルターで濾過を行った。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は 15 ppm となっていた。また pH 値は 9.6 であった。

【0071】

振動板が 110 面の上に熱酸化処理によりシリコン酸化物の膜を 1000 Å 設けた面からなり、パイレックスガラス #7740、100 面及び 110 面、111 面のシリコンからなる液室、100 面及び 111 面からなるノズル、流体抵抗からなる静電気力により振動板を変形させ吐出せしめる方式のインクジェット・プリンターに充填し、以下の条件で以下に述べる印字試験、信頼性試験を行った。

駆動周波数：12 KHz

駆動電圧：23 v

ノズル直径：30 μm

液滴体積：30 pl / dot

ノズル数：48ノズル

ドット密度：600 dpi

【0072】

試験 1 (T1) 初期印字試験

市販のコピー用紙3種、ボンド紙3種上に印字を行い、画像の特性を調べた。

試験 2 (T2) 信頼性試験 (印字休止後印字試験、接液性)

上記プリンタにインクを充填したまま、50℃、60%RHの環境下に1か月間プリンターを放置した後、印字を行い正常な印字が可能か否かを試験した。また、ガラス及びシリコンの厚さ変化量及び酸化膜の膜厚変化量を測定した。尚、ガラス及びシリコンの厚さ変化量は、接液した後のインクをプラズマ発光分光分析により分析し、インク中のシリコン濃度とそれぞれの材料の密度から換算して求めた。

【0073】

初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度1.3以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。接液性では、パイレックスガラス#7740の厚さ変化は0.18μm、シリコンの厚さ変化量は100面が約0.16μm、110面が約0.06μm、111面が約0.04μmであり、液室、流体抵抗、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、110面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約3Åであり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

【0074】

比較例 1

実施例1のインク処方において、コリンの代わりに水酸化リチウムをインク中のアニオン性化合物の当量に対し70%添加した。そのまま4時間の攪拌を続け、冷却後、孔径0.1μmのフィルターで濾過を行った。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は940ppmとなっていた。またpH値は9.8であった。

このインクを実施例1と同様にプリンタに充填して、印字、保存試験を行った。

このインクでは、実施例1と同等の初期画像が得られたが、印字休止後噴射応

答性試験では、インクへのシリコンの溶出により染料の溶解安定性が悪くなったために8/48ノズルに吐出不良が発生した。

接液性では、パイレックスガラス#7740の厚さ変化は11.2 μ m、シリコンの厚さ変化量は100面が約6.0 μ m、110面が約3.5 μ m、111面が約0.60 μ mであり、液室、流体抵抗、ノズルとして精度の問題が発生する変化量であり、また110面のシリコン酸化膜は全て溶出しており、振動板として問題となる変化量であった。

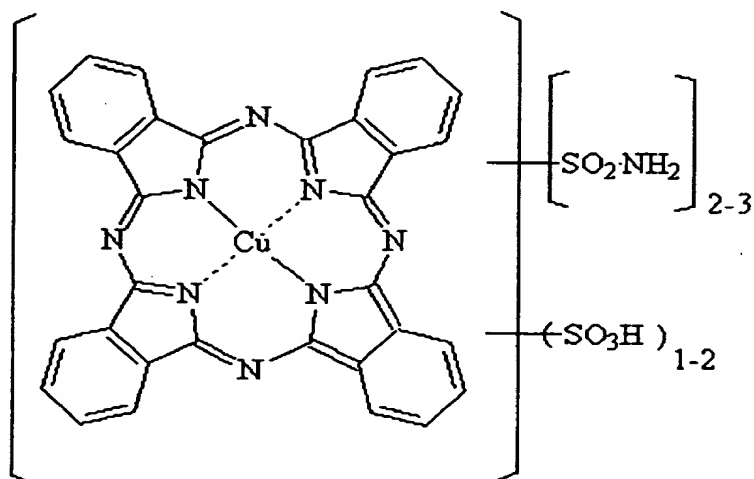
【0075】

実施例 2

下記式のシアン染料 3重量%

【0076】

【化13】



グリセリン 10%

ジエチレングリコール 10%

サーフィノール465

(アセチレンアルコールのエチレンオキサイド添加物；

信越化学工業社製) (ノニオン界面活性剤) 1.0%

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 3%

プロキセルCRL (アビシャ社製防かび剤) 0.4%

イオン交換水 残量

上記処方の混合物を 5 0℃にて攪拌しながら、トリエタノールアミン（式C）をインク中のアニオン性化合物の当量に対し 1 7 0 % 添加した。そのまま 4 時間の攪拌を続け、冷却後、孔径 0. 1 μ m のフィルターで濾過を行った。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は 1 2 p p m となっていた。また p H 値は 9. 1 であった。

【 0 0 7 7 】

上記のインクを実施例 1 と同様に試験を行ったところ、初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度 1. 1 以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。接液性では、パイレックスガラス # 7 7 4 0 の厚さ変化は 0. 1 9 μ m、シリコンの厚さ変化量は 1 0 0 面が約 0. 1 5 μ m、1 1 0 面が約 0. 0 6 μ m、1 1 1 面が約 0. 0 4 μ m であり、液室、流体抵抗、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、1 1 0 面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約 3 Å であり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

【 0 0 7 8 】

比較例 2

実施例 2 のインク処方において、トリエタノールアミンの代わりに水酸化ナトリウムをインク中のアニオン性化合物の当量に対し 1 3 0 % 添加した。そのまま 4 時間の攪拌を続け、冷却後、孔径 0. 1 μ m のフィルターで濾過を行った。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は 1 2 8 0 p p m となっていた。また p H 値は 1 0. 3 であった。

このインクを実施例 2 と同様にプリンタに充填して、印字、保存試験を行った。このインクでは、実施例 2 と同等の初期画像が得られたが、印字休止後噴射応答性試験では、インクへのシリコンの溶出により染料の溶解安定性が悪くなったために 2 8 / 4 8 ノズルに吐出不良が発生した。

接液性では、パイレックスガラス # 7 7 4 0 の厚さ変化は 1 3. 9 μ m、シリコンの厚さ変化量は 1 0 0 面が約 8. 2 μ m、1 1 0 面が約 4. 7 μ m、1 1 1 面が約 0. 8 0 μ m であり、液室、流体抵抗、ノズルとして精度の問題が発生す

る変化量であり、また110面のシリコン酸化膜は全て溶出しており、8/48の振動板が、薄くなったために振動に耐えられず破損していた。

【0079】

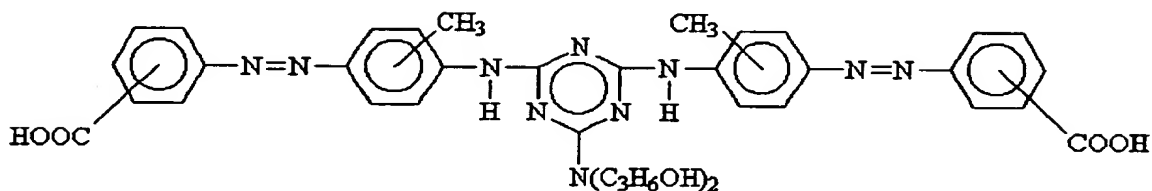
実施例3

下記式のイエロー染料

2%

【0080】

【化14】



グリセリン

3%

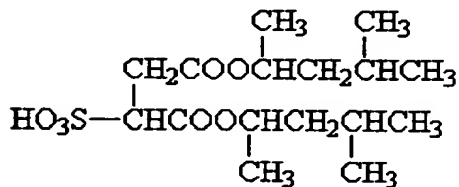
トリエチレングリコール

10%

下記式のジアルキルスルホ琥珀酸塩（アニオン界面活性剤）1.0%

【0081】

【化15】



2-エチル-1,3-ヘキサンジオール

2%

プロキセルBND（アビシャ社製防かび剤）

0.4%

イオン交換水

残量

上記処方の混合物を50℃にて攪拌しながら、テトラメルルアンモニウム（式D）をインク中のアニオン性化合物の当量に対し40%、アンモニウムイオン（式E）をインク中のアニオン性化合物の当量に対し40%添加した。そのまま4時間の攪拌を続け、冷却後、孔径0.1μmのフィルターで濾過を行った。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカ

リ金属の含有量は28ppmとなっていた。またpH値は9.7であった。

上記のインクを実施例1と同様に試験を行ったところ、初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度0.9以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。接液性では、パイレックスガラス#7740の厚さ変化は0.24 μ m、シリコンの厚さ変化量は100面が約0.18 μ m、110面が約0.07 μ m、111面が約0.05 μ mであり、液室、流体抵抗、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、110面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約3Åであり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

【0082】

比較例3

実施例3のインク処方において、テトラメルルアンモニウム、アンモニウムイオンの代わりに水酸化カリウムをインク中のアニオン性化合物の当量に対し40%、水酸化リチウムをインク中のアニオン性化合物の当量に対し40%添加した。そのまま4時間の攪拌を続け、冷却後、孔径0.1 μ mのフィルターで濾過を行った。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は970ppmとなっていた。またpH値は9.6であった。

このインクを実施例3と同様にプリンタに充填して、印字、保存試験を行った。このインクでは、実施例3と同等の初期画像が得られたが、印字休止後噴射応答性試験では、インクへのシリコンの溶出により染料の溶解安定性が悪くなったために12/48ノズルに吐出不良が発生した。

接液性では、パイレックスガラス#7740の厚さ変化は10.9 μ m、シリコンの厚さ変化量は100面が約6.2 μ m、110面が約3.6 μ m、111面が約0.60 μ mであり、液室、流体抵抗、ノズルとして精度の問題が発生する変化量であり、また110面のシリコン酸化膜は全て溶出しており、振動板として問題となる変化量であった。

【0083】

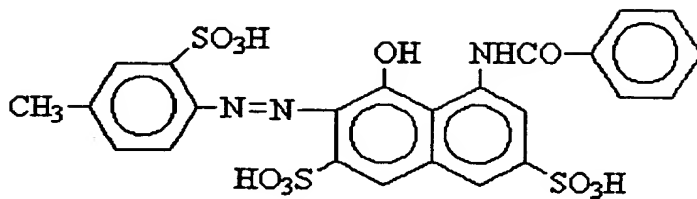
実施例4

下記式のマゼンタ染料

2. 5 %

【0084】

【化16】



ジエチレングリコール

20 %

ポリオキシエチレン (3) トリデシルエーテル酢酸

(アニオン界面活性剤)

0. 3 %

2-ピロリドン

2 %

プロキセルGXL (アビシャ社製防かび剤)

0. 4 %

イオン交換水

残量

上記処方の混合物を50℃にて攪拌しながら、コリン (式B) 水酸化物の14. 4 %水溶液をインク中のアニオン性化合物の当量に対し40 %、水酸化ナトリウムをインク中のアニオン性化合物の当量に対し65 %添加した。そのまま4時間の攪拌を続け、冷却後、孔径0. 1 μm のフィルターで濾過を行った。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は470 ppmとなっていた。またpH値は10. 0であった。

上記のインクを実施例1と同様に試験を行ったところ、初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度1. 1以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。接液性では、パイレックスガラス#7740の厚さ変化は0. 31 μm 、シリコンの厚さ変化量は100面が約0. 31 μm 、110面が約0. 11 μm 、111面が約0. 09 μm であり、液室、流体抵抗、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、110面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約5 Åであり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

【0085】

比較例 4

実施例 4 のインク処方において、コリンの代わりに水酸化ナトリウムをインク中のアニオン性化合物の当量に対し 65% (合計 105%) 添加した。そのまま 4 時間の攪拌を続け、冷却後、孔径 0.1 μm のフィルターで濾過を行った。このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は 810 ppm となっていた。また pH 値は 10.1 であった。

このインクを実施例 4 と同様にプリンタに充填して、印字、保存試験を行った。このインクでは、実施例 4 と同等の初期画像が得られたが、印字休止後噴射応答性試験では、インクへのシリコンの溶出により染料の溶解安定性が悪くなったために 4/48 ノズルに吐出不良が発生した。

接液性では、パイレックスガラス #7740 の厚さ変化は 9.8 μm 、シリコンの厚さ変化量は 100 面が約 5.3 μm 、110 面が約 3.1 μm 、111 面が約 0.50 μm であり、液室、流体抵抗、ノズルとして精度の問題が発生する変化量であり、また 110 面のシリコン酸化膜は全て溶出しており、振動板として問題となる変化量であった。

【0086】

実施例 5

カルボキシル基結合型カーボンブラック分散液

(平均粒径 128 nm)	5 %
グリセリン	10 %
ジエチレングリコール	10 %
ポリオキシエチレン (3) トリデシルエーテル酢酸	
(アニオン界面活性剤)	1.0 %
2-ピロリドン	2 %
2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール	2 %
サンパック AP (三愛石油製防かび剤)	0.4 %
イオン交換水	残量

上記処方の混合物を 50℃ にて 4 時間の攪拌を続け、冷却後、孔径 0.8 μm のフィルターで濾過を行った。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は 3 2 0 p p m となっていた。また p H 値は 8 . 3 であった。

上記のインクを実施例 1 と同様に試験を行ったところ、初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度 1 . 4 以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。

接液性では、パイレックスガラス # 7 7 4 0 の厚さ変化は 0 . 2 3 μ m、シリコンの厚さ変化量は 1 0 0 面が約 0 . 2 0 μ m、1 1 0 面が約 0 . 0 7 μ m、1 1 1 面が約 0 . 0 4 μ m であり、液室、流体抵抗、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、1 1 0 面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約 3 Å であり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

【 0 0 8 7 】

比較例 5

実施例 4 のインク処方において、ポリオキシエチレン (3) トリデシルエーテル酢酸の代わりにポリオキシエチレン (3) トリデシルエーテル酢酸ナトリウムを添加した以外は実施例 4 と同様に作成し試験を行った。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は 8 7 0 p p m となっていた。また p H 値は 8 . 3 であった。

このインクを実施例 5 と同様にプリンタに充填して、印字、保存試験を行った。このインクでは、実施例 5 と同等の初期画像が得られたが、印字休止後噴射応答性試験では、インクへのシリコンの溶出により染料の溶解安定性が悪くなったために 7 / 4 8 ノズルに吐出不良が発生した。

接液性では、パイレックスガラス # 7 7 4 0 の厚さ変化は 1 1 . 1 μ m、シリコンの厚さ変化量は 1 0 0 面が約 5 . 8 μ m、1 1 0 面が約 3 . 4 μ m、1 1 1 面が約 0 . 6 0 μ m であり、液室、流体抵抗、ノズルとして精度の問題が発生する変化量であり、また 1 1 0 面のシリコン酸化膜は全て溶出しており、振動板として問題となる変化量であった。

【 0 0 8 8 】

実施例 6

実施例 1 のブラック染料の代わりにシアン顔料として下記の分散液を 1 5 % 加

えた以外は実施例1と同じ処方の混合物を50℃にて4時間の攪拌を続け、冷却後、孔径0.8 μmのフィルターで濾過を行った。

C. I. ピグメントブルー15:3 (フタロシアニンブルー)

(平均粒径123 nm) 20%

分散剤 (ポリエキシエチレンオレイル

エーテル硫酸アンモニウム) 6.6%

エチレングリコール 30%

水 残量

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は33 ppmとなっていた。またpH値は9.7であった。

上記のインクを実施例1と同様に試験を行ったところ、初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度1.2以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。

接液性では、パイレックスガラス#7740の厚さ変化は0.22 μm、シリコンの厚さ変化量は100面が約0.19 μm、110面が約0.08 μm、111面が約0.05 μmであり、液室、流体抵抗、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、110面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約4 Åであり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

【0089】

実施例7

実施例2のシアン染料の代わりにイエロー顔料として下記の分散液を20%加えた以外は実施例2と同じ処方の混合物を50℃にて4時間の攪拌を続け、冷却後、孔径0.8 μmのフィルターで濾過を行った。

C. I. ピグメントイエロー138 (平均粒径96 nm) 25%

分散剤 (ジポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン酸) 10%

アンモニア水 1.3%

エチレングリコール 25%

水 残量

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカ

リ金属の含有量は88ppmとなっていた。またpH値は9.1であった。

上記のインクを実施例1と同様に試験を行ったところ、初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度0.9以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。

接液性では、パイレックスガラス#7740の厚さ変化は $0.38\mu\text{m}$ 、シリコンの厚さ変化量は100面が約 $0.30\mu\text{m}$ 、110面が約 $0.13\mu\text{m}$ 、111面が約 $0.10\mu\text{m}$ であり、液室、流体抵抗、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、110面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約5Åであり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

【0090】

実施例8

実施例3のイエロー染料の代わりにシアン顔料として下記の分散液を12%加えた以外は実施例3と同じ処方の混合物を50℃にて4時間の攪拌を続け、冷却後、孔径 $0.8\mu\text{m}$ のフィルターで濾過を行った。

C. I. ピグメントレッド122 (平均粒径120nm)	33%
分散剤	
(ジポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン酸)	17.5%
コリン	1.5%
エチレングリコール	25%
水	残量

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は57ppmとなっていた。またpH値は9.7であった。

上記のインクを実施例1と同様に試験を行ったところ、初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度1.1以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。

接液性では、パイレックスガラス#7740の厚さ変化は $0.32\mu\text{m}$ 、シリコンの厚さ変化量は100面が約 $0.24\mu\text{m}$ 、110面が約 $0.11\mu\text{m}$ 、111面が約 $0.08\mu\text{m}$ であり、液室、流体抵抗、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、110面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約5Åであ

り、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

【0091】

実施例 9

実施例 1 のブラック染料の代わりにイエロー染料として、Project Fast Yellow 2 (アビシャ製) をイオン交換樹脂によりアルカリ金属の一部を一旦遊離酸とした後、コリンに一部置換した染料を 3% 加えた以外は実施例 1 と同じ処方の混合物を 50℃ にて 4 時間の攪拌を続け、冷却後、孔径 0.8 μ m のフィルターで濾過を行った。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は 620 ppm となっていた。また pH 値は 9.6 であった。

上記のインクを実施例 1 と同様に試験を行ったところ、初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度 0.9 以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。

接液性では、パイレックスガラス #7740 の厚さ変化は 0.43 μ m、シリコンの厚さ変化量は 100 面が約 0.40 μ m、110 面が約 0.15 μ m、111 面が約 0.12 μ m であり、液室、流体抵抗、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、110 面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約 6 Å であり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

【0092】

比較例 6

実施例 9 のインク処方において、イエロー染料としてコリンに置換しない Project Fast Yellow 2 (アビシャ製) を添加した以外は実施例 9 と同様に作成し試験を行った。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は 1150 ppm となっていた。また pH 値は 9.6 であった。

このインクを実施例 5 と同様にプリンタに充填して、印字、保存試験を行った。このインクでは、実施例 5 と同等の初期画像が得られたが、印字休止後噴射応答性試験では、インクへのシリコンの溶出により染料の溶解安定性が悪くなったために 19/48 ノズルに吐出不良が発生した。

接液性では、パイレックスガラス#7740の厚さ変化は $14.3\mu\text{m}$ 、シリコンの厚さ変化量は100面が約 $10.2\mu\text{m}$ 、110面が約 $5.1\mu\text{m}$ 、111面が約 $0.90\mu\text{m}$ であり、液室、流体抵抗、ノズルとして精度の問題が発生する変化量であり、また110面のシリコン酸化膜は全て溶出しており、3/48の振動板が、薄くなったために振動に耐えられず破損していた。

【0093】

実施例10

実施例1のインクジェット・プリンターの代わりに、液室、ノズル、流体抵抗がパイレックスガラス#7740、100面及び110面、111面のシリコンからなり、振動板がパイレックスガラス#7740からなる静電気力により振動板を変形させ吐出せしめる方式の下記条件のインクジェット・プリンターに充填した以外は実施例1と同様に試験を行った。

駆動周波数：10KHz

駆動電圧：23V

ノズル直径： $45\mu\text{m}$

液滴体積：35pl/dot

ノズル数：48ノズル

ドット密度：300dpi

初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度1.3以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。接液性では、パイレックスガラス#7740の厚さ変化は $0.15\mu\text{m}$ 、シリコンの厚さ変化量は100面が約 $0.16\mu\text{m}$ 、110面が約 $0.06\mu\text{m}$ 、111面が約 $0.04\mu\text{m}$ であり、液室、流体抵抗、ノズル、振動板として問題の無い厚さの変化量であった。

【0094】

実施例11

実施例1のインクジェット・プリンターの代わりに液室、流体抵抗がパイレックスガラス#7740、100面及び110面、111面のシリコンからなり、ノズルがPTFE共析メッキのNi基板からなるサーマル方式の下記条件のイン

クジェット・プリンターに充填した以外は実施例1と同様に試験を行った。

駆動周波数：10 KHz

駆動電圧：20 v

ノズル直径：30 μ m

液滴体積：24 pl/dot

ノズル数：96ノズル

ドット密度：240 dpi

初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度1.3以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。接液性では、パイレックスガラス#7740の厚さ変化は0.15 μ m、シリコンの厚さ変化量は100面が約0.16 μ m、110面が約0.06 μ m、111面が約0.04 μ mであり、液室、流体抵抗として問題の無い厚さの変化量であった。また、pH中性域では溶出がNiについてもpHをアルカリ側にすることが出来るため、ノズルとして問題となるレベルのNiの溶出はなかった。

【0095】

【発明の効果】

以上のように、請求項1の構成によれば、インク中のアルカリ金属の含有量を700 ppm以下としたことから、プリンタに使用されるガラスの溶出を抑制でき、プリンタの設計精度の低下によるインク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下、吐出不良の発生、結合部の接合強度の低下による故障といった問題を防止し、またインクへのシリコン溶出による目詰まりを防止するインクを提供することができる。

【0096】

請求項2に記載した構成によれば、シリコン及びシリコン酸化物の溶出をも抑える働きを発揮するため、ヘッドにガラスと共にシリコン及びシリコン酸化物を用いたインクジェットプリンタであってもプリンタの設計精度の低下によるインク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下、吐出不良の発生、結合部の接合強度の低下による故障といった問題を防止し、またインクへのシリコン溶

出による目詰まりを防止するインクを提供することができる。

【0097】

請求項3に記載した構成によれば、上記式Aの化合物はガラス、シリコン及びシリコン酸化物の溶出を抑える働きを発揮するため、規定量以上含むことで、ガラス、シリコン及びシリコン酸化物の溶出を更に抑えたインクを提供することができる。

【0098】

請求項4に記載した構成によれば、上記式Aの化合物の構造をコリンに特定することにより優れたガラス、シリコン及びシリコン酸化物の溶出防止効果を有したインクを提供することができる。

【0099】

請求項5に記載した構成によれば、上記式Aの化合物の構造をトリエタノールアミンに特定することにより優れたガラス、シリコン及びシリコン酸化物の溶出防止効果を有したインクを提供することができる。

【0100】

請求項6に記載した構成によれば、上記式Aの化合物の構造をテトラメチルアンモニウムに特定することにより優れたガラス、シリコン及びシリコン酸化物の溶出防止効果を有したインクを提供することができる。

【0101】

請求項7に記載した構成によれば、上記式Aの化合物の構造をアンモニウムイオンに特定することにより優れたガラス、シリコン及びシリコン酸化物の溶出防止効果を有したインクを提供することができる。

【0102】

請求項8に記載した構成によれば、精密さが要求される液室部材のガラス、シリコン溶出を抑制できるので、液室容積が大きくなること無く所望の液室容積を維持すること出来るため、インク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下、吐出不良の発生を防止するインクを提供することができる。

【0103】

請求項9に記載した構成によれば、精密さが要求される流体抵抗のガラス、シ

リコン溶出を抑制できるので、流体抵抗が変化すること無く所望の流体抵抗を維持すること出来るため、インク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下や吐出不良の発生を防止するインクを提供することができる。

【 0 1 0 4 】

請求項 1 0 に記載した構成によれば、精密さが要求される振動板のガラス、シリコン溶出を抑制できるので、振動板の厚さが減少すること無く所望の振動板の厚さを維持すること出来るため、インク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下や吐出不良の発生、振動板の破損を防止するインクを提供することができる。

【 0 1 0 5 】

請求項 1 1 に記載した構成によれば、精密さが要求されるノズルのガラス、シリコン溶出を抑制できるので、ノズルの径が拡大すること無く所望のノズル径を維持すること出来るため、インク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下や吐出不良の発生を防止するインクを提供することができる。

【 0 1 0 6 】

請求項 1 2 に記載した構成によれば、インク中のアルカリ金属の含有量を 7 0 0 p p m 以下とすることで、プリンタに使用されるガラスの溶出を抑制でき、プリンタの設計精度の低下によるインク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下、吐出不良の発生、結合部の接合強度の低下による故障といった問題を防止し、またインクへのシリコン溶出による目詰まりを防止するインクジェット記録方法を提供することができる。

【 0 1 0 7 】

請求項 1 3 に記載した構成によれば、シリコン及びシリコン酸化物の溶出をも抑える働きを発揮するため、ヘッドにガラスと共にシリコン及びシリコン酸化物を用いたインクジェットプリンタであってもプリンタの設計精度の低下によるインク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下、吐出不良の発生、結合部の接合強度の低下による故障といった問題を防止し、またインクへのシリコン溶出による目詰まりを防止するインクジェット記録方法を提供することができる。

【0108】

請求項14に記載した構成によれば、上記式Aの化合物はガラス、シリコン及びシリコン酸化物の溶出を抑える働きを発揮するため、規定量以上含むことで、ガラス、シリコン及びシリコン酸化物の溶出を更に抑えたインクジェット記録方法を提供することができる。

【0109】

請求項15に記載した構成によれば、上記式Aの化合物の構造をコリンに特定することにより優れたガラス、シリコン及びシリコン酸化物の溶出防止効果を有したインクジェット記録方法を提供することができる。

【0110】

請求項16に記載した構成によれば、上記式Aの化合物の構造をトリエタノールアミンに特定することにより優れたガラス、シリコン及びシリコン酸化物の溶出防止効果を有したインクジェット記録方法を提供することができる。

【0111】

請求項17に記載した構成によれば、上記式Aの化合物の構造をテトラメチルアンモニウムに特定することにより優れたガラス、シリコン及びシリコン酸化物の溶出防止効果を有したインクジェット記録方法を提供することができる。

【0112】

請求項18に記載した構成によれば、上記式Aの化合物の構造をアンモニウムイオンに特定することにより優れたガラス、シリコン及びシリコン酸化物の溶出防止効果を有したインクジェット記録方法を提供することができる。

【0113】

請求項19に記載した構成によれば、精密さが要求される液室部材のガラス、シリコン溶出を抑制できるので、液室容積が大きくなること無く所望の液室容積を維持すること出来るため、インク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下、吐出不良の発生を防止するインクジェット記録方法を提供することができる。

【0114】

請求項20に記載した構成によれば、精密さが要求される流体抵抗のガラス、

シリコン溶出を抑制できるので、流体抵抗が変化すること無く所望の流体抵抗を維持すること出来るため、インク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下や吐出不良の発生を防止するインクジェット記録方法を提供することができる。

【0115】

請求項21に記載した構成によれば、精密さが要求される振動板のガラス、シリコン溶出を抑制できるので、振動板の厚さが減少すること無く所望の振動板の厚さを維持すること出来るため、インク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下や吐出不良の発生、振動板の破損を防止するインクジェット記録方法を提供することができる。

【0116】

請求項22に記載した構成によれば、精密さが要求されるノズルのガラス、シリコン溶出を抑制できるので、ノズルの径が拡大すること無く所望のノズル径を維持すること出来るため、インク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下や吐出不良の発生を防止するインクジェット記録方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インクと接する部材の少なくとも一部がガラス又は更にシリコン、シリコン酸化物のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用いるインクジェット記録用インクにおいて、インクと接するガラス、シリコン、シリコン酸化物の溶出を防止することにより、インク滴の大きさやインク滴の吐出速度の変化、吐出不良を防止し、かつインクの分散又は溶解安定性の優れたインクジェット記録用インクを提供する。

【解決手段】 インク中のアルカリ金属の含有量の合計が700ppm以下であるインクジェット記録用インクであることを主要な構成とする。その他21項ある。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名	株式会社リコー